

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)  
 (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)  
 (11) 【公開番号】 特開平 9-3770  
 (43) 【公開日】 平成 9 年 (1997) 1 月 7 日  
 (54) 【発明の名称】 表面処理されたガラスクロス  
 (51) 【国際特許分類第 6 版】

D06M 13/513

C03C 25/02

C08J 5/08

D03D 15/12

// C08J 5/24 CFC

H05K 1/03 610

【F I】

D06M 13/50

C03C 25/02 Q

C08J 5/08

D03D 15/12 A

C08J 5/24 CFC

H05K 1/03 610 T 7511-4E

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 4

【出願形態】 OL

【全頁数】 7

(21) 【出願番号】 特願平 7-151362

(22) 【出願日】 平成 7 年 (1995) 6 月 19 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000003975

【氏名又は名称】 日東紡績株式会社

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)  
 (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)  
 (11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-3770  
 (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) January 7 day  
 (54) [Title of Invention] SURFACE TREATED GLASS CLOTH  
 (51) [International Patent Classification 6th Edition]

D06M 13/513

C03C 25/02

C08J 5/08

D03D 15/12

// C08J 5/24 CFC

H05K 1/03 610

[FI]

D06M 13/50

C03C 25/02 Q

C08J 5/08

D03D 15/12 A

C08J 5/24 CFC

H05K 1/03 610 T 7511-4E

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 4

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 7

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7-151362

(22) [Application Date] 1995 (1995) June 19 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003975

[Name] NITTO BOSEKI CO. LTD. (DN 69-053-9622)

【住所又は居所】福島県福島市郷野目字東1番地

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Gonome letter east  
1

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】000231109

[Applicant Code] 000231109

【氏名又は名称】株式会社ジャパンエナジー

[Name] JAPAN ENERGY CORPORATION (DN 69-056-8118)

【住所又は居所】東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

[Address] Tokyo Minato-ku Toranomon 2-10-1

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】松本 守正

[Name] Matsumoto Morimasa

【住所又は居所】福島県福島市荒井字中町裏43-9

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Arai letter Nakama  
chi reverse side 43-9

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】鈴木 芳治

[Name] Suzuki Yoshiharu

【住所又は居所】福島県福島市南向台1丁目3-10

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Nankodai 1-Chom  
e 3-10

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】土田 克之

[Name] Tsuchida Katsuyuki

【住所又は居所】埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号  
株式会社ジャパンエナジー内

[Address] Inside of Saitama Prefecture Toda City Niizo Minami 3-17-  
35 Japan Energy Corporation (DN 69-056-8118)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】熊谷 正志

[Name] Kumagaya Masashi

【住所又は居所】埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号  
株式会社ジャパンエナジー内

[Address] Inside of Saitama Prefecture Toda City Niizo Minami 3-17-  
35 Japan Energy Corporation (DN 69-056-8118)

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【目的】 優れた耐CAF性を長期間に亘って保持できるブ  
リント配線板を得るに好適な表面処理ガラスクロスが提供す  
る。

[Objective] Obtains printed circuit board which extending to long  
period, can keep CAF resistance which is superior preferred surface  
treated glass cloth offers.

【構成】 ガラスクロス基材を、末端にイミダゾール基を有  
するシランカップリング剤で処理してなることを特徴とする  
表面処理されたガラスクロス。

[Constitution] Treating glass cloth substrate, with silane coupling  
agent which possesses imidazole group in the end, it designates  
that it becomes as feature, surface treated glass cloth.

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項1】 末端にイミダゾール基を有するシランカップ  
リング剤を含むことを特徴とするガラスクロス表面処理剤。

[Claim 1] Glass cloth surface treatment agent which designates that  
silane coupling agent which possesses imidazole group in the end

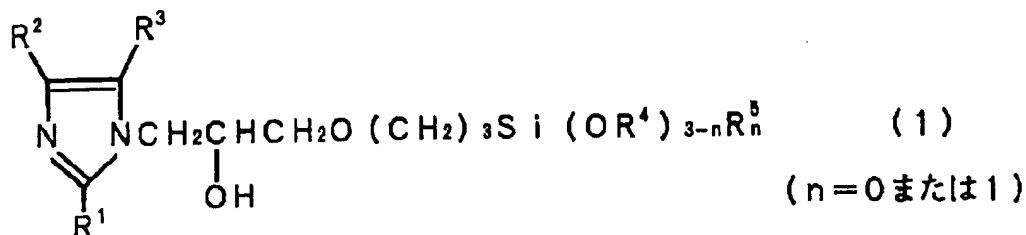
is included as feature.

【請求項2】 末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤が、一般式

[Claim 2] Silane coupling agent which possesses imidazole group in the end, General Formula

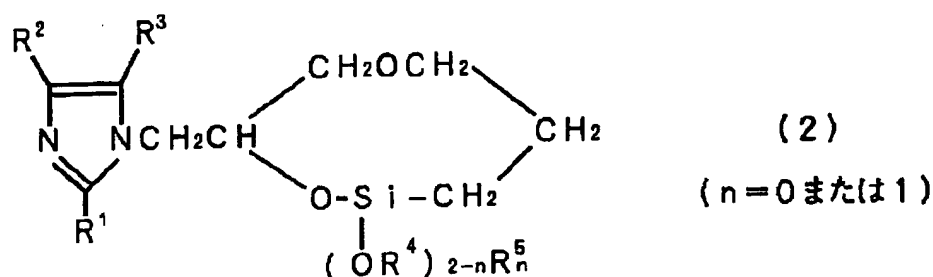
【化1】

[Chemical Formula 1]



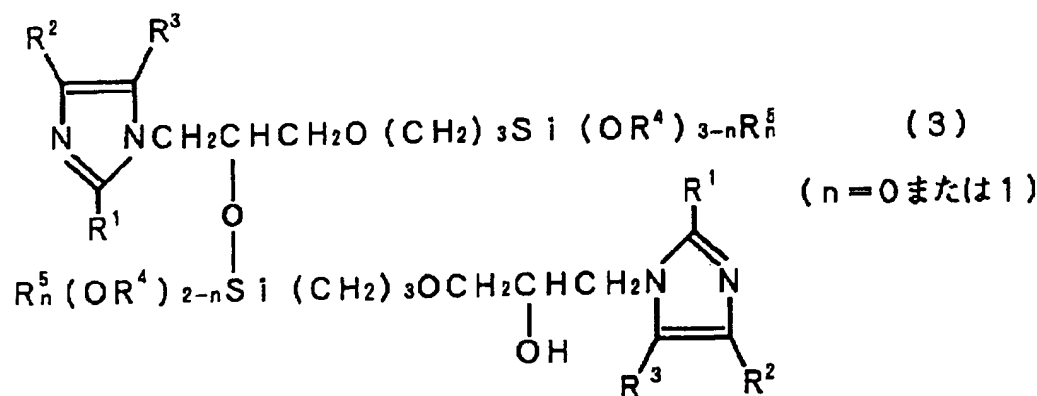
【化2】

[Chemical Formula 2]



【化3】

[Chemical Formula 3]



(ただし、一般式(1)、(2)又は(3)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、R<sup>4</sup>はアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R<sup>5</sup>はアルキル基であり、nは0または1の整数である)で示される化合物である、請求項1に記載のガラスクロス表面処理剤。

(However, General Formula (1) In (2) or (3), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> is hydrogen, alkyl group, vinyl group and the phenyl group or benzyl group, R<sup>4</sup> is alkyl group or alkoxyalkyl group, R<sup>5</sup> is alkyl group, n is the integer of 0 or 1. ) With it is a compound which is shown, glass cloth surface treatment agent which is stated in the Claim 1.

【請求項3】 ガラスクロス基材を、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤で処理してなることを特徴とする表面処理されたガラスクロス。

[Claim 3] Treating glass cloth substrate, with silane coupling agent which possesses imidazole group in the end, it designates that it becomes as feature, surface treated glass cloth.

【請求項4】 末端にイミダゾール基を有するシランカップ

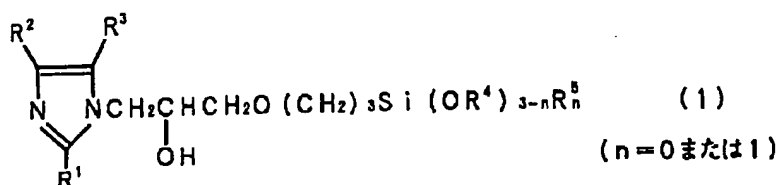
[Claim 4] Silane coupling agent which possesses imidazole group in the end,

リング剤が、一般式

n end, General Formula

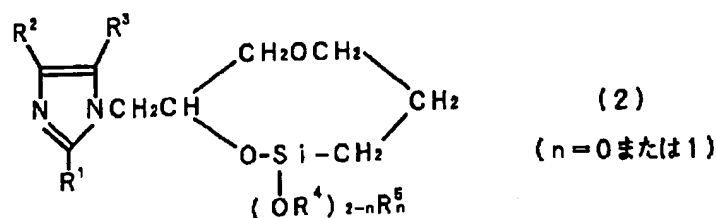
【化4】

[Chemical Formula 4]



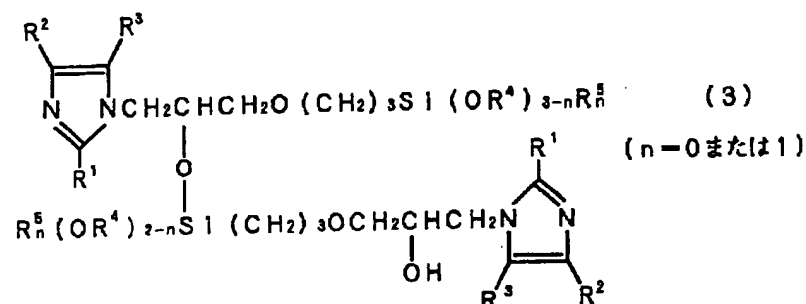
【化5】

[Chemical Formula 5]



【化6】

[Chemical Formula 6]



(ただし、一般式(1)、(2)又は(3)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、R<sup>4</sup>はアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R<sup>5</sup>はアルキル基であり、nは0または1の整数である)で示される化合物である、請求項3に記載のガラスクロス。

(However, General Formula (1) In (2) or (3), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> is hydrogen, alkyl group, vinyl group and the phenyl group or benzyl group, R<sup>4</sup> is alkyl group or alkoxyalkyl group, R<sup>5</sup> is alkyl group, n is the integer of 0 or 1. ) With it is a compound which is shown, glass cloth which is stated in the Claim 3.

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ガラスクロスの表面処理剤およびこの表面処理剤で処理されたガラスクロスに関する。

[Field of Industrial Application] This invention regards surface treatment agent of glass cloth and glass cloth which was treated with this surface treatment agent.

【0002】

[0002]

【従来の技術】プリント配線板は、ガラスクロス基材にエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸させてプリプレグを調製し、このプリプレグを所要枚数重ねると共に銅箔を重ね、これ

[Prior Art] As printed circuit board, impregnating epoxy resin or other thermosetting resin in glass cloth substrate, manufactures the prepreg, necessary number of layers repeats this prepreg you

を加熱加圧して積層成形することによって銅箔張り積層板を作製することによって製造されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】近年プリント配線板は、ファインパターン化が進み、スルーホール間隔が狭小化しており、特にガラスクロス基材を用いたプリント配線板においてはガラスクロスに沿って銅イオンが移行する現象（銅マイグレーション）が起こることが知られている。この現象は、CAF (conductive anodic filaments) と一般に呼ばれており、CAF が起こると絶縁不良が発生する。

【0004】CAFを防止するため、特開平5-140419号公報には、ガラスクロスに含浸されるエポキシ樹脂中に無機イオン交換体を添加する方法が開示されている。また特開平5-272044号公報には、ガラスクロスを構成するガラス繊維にオキシンなどの有機金属捕捉剤を付着させる方法が開示されている。

【0005】しかし前者の特開平5-140419号公報に記載の方法は、無機イオン交換体によってエポキシ樹脂中に存在する不純イオンや加水分解性塩素を捕捉してCAFを低減しようとするものであるが、無機イオン交換体は固体であるためガラスクロス上に処理することが難しく、この従来技術ではCAF防止効果が不十分である。

【0006】また後者の特開平5-272044号公報の方法も、オキシンには変異原性があり、作業環境上好ましくない。また、水に不溶であり、ガラスクロス上に均一に分散させることが難しく、CAF防止効果が不十分であった。

【0007】さらに特開昭62-100462号公報には、ガラスクロス基材をトリアジン系シランカップリング剤で処理して、プリント配線板におけるCAFを防止する方法が記載されているが、この方法は、ガラスクロス基材の処理剤として用いられるトリアジン系シランカップリング剤が水不溶性であり、これをガラスクロス基材上に均一に分散させるのが困難であり、CAF防止効果が不十分であるという欠点があった。

【0008】従って本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消したガラスクロス表面処理剤およびこのガラスクロス表面処理剤で表面処理されたガラスクロスを提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的達成のため鋭意検討を重ねた結果、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤が、(i). ガラスとの反応性を有するアルコキシシラン基を有するので、ガラスクロス基材上に均一

repeat copper foil, the heating and pressurizing do this and you are produced by producing copper foil drape laminated board by the laminate molding doing.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] Recently as for printed circuit board, fine patterning advances, through hole interval has done the narrowing, regarding printed circuit board which uses especially glass cloth substrate it is known that phenomenon (copper migration) where copper ion moves alongside glass cloth happens. When this phenomenon is called in CAF (conductive anodic filaments) and generally, CAF happens, insulating defect occurs.

[0004] In order to prevent CAF, method which adds inorganic ion exchange body in the epoxy resin which is impregnated in glass cloth is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-140419 disclosure. In addition in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-272044 disclosure, method which deposits has been disclosed the oxine or other organic metal trapping agent in glass fiber which forms glass cloth.

[0005] But method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-140419 disclosure of former, trapping doing impurity ion and hydrolyzable chlorine which exist in epoxy resin with inorganic ion exchange body is something which it tries to decrease CAF, but as for the inorganic ion exchange body because it is a solid, it is difficult to treat on glass cloth, with this Prior Art CAF preventing effect is insufficient.

[0006] In addition method of Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-272044 disclosure of the latter, there is a mutagenicity in the oxine, on work environment is not desirable. In addition, it was insoluble in water, it was difficult to disperse to uniform on glass cloth, CAF preventing effect was insufficient.

[0007] Furthermore in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-100462 disclosure, treating glass cloth substrate with triazine type silane coupling agent, method which prevents CAF in printed circuit board is stated, but as for this method, triazine type silane coupling agent which is used as treatment agent of glass cloth substrate is water insoluble, this it is difficult, to disperse to uniform on glass cloth substrate, there was a deficiency that CAF preventing effect is insufficient.

[0008] Therefore as for object of this invention, glass cloth surface treatment agent which cancels deficiency of Prior Art which was inscribed and, is to offer glass cloth which is done surface treatment with this glass cloth surface treatment agent.

[0009]

[Means to Solve the Problems] As for this inventor, because of above-mentioned attaining the objective as for the result of repeating diligent investigation, silane coupling agent which possesses imidazole group in the end, (i) Because it possesses alkoxysilane

に分散して、ガラスクロス基材と強固な化学結合を形成すること、(ii) 末端にイミダゾール基を有し、このイミダゾール基が銅イオンと錯体を形成して銅イオンを捕捉すること、および(iii) 上記(i)および(ii)より、末端イミダゾール基を有するシランカップリング剤を銅箔張りプリント配線板用のガラスクロス基材の表面処理剤として用いると、優れたCAF防止性(耐CAF性)が長期間に亘って維持されるプリント配線基板が得られることを見出した。

【0010】本発明はこれらの知見に基づいて完成したものであり、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤を含むことを特徴とするガラスクロス表面処理剤、およびガラスクロス基材を、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤で処理してなることを特徴とする表面処理されたガラスクロスを要旨とする。

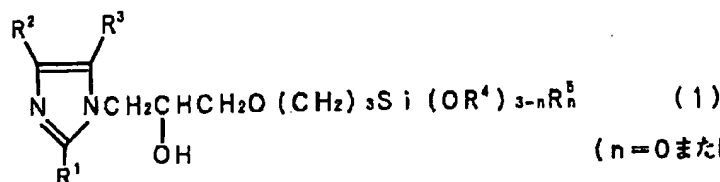
【0011】以下本発明を詳説する。

【0012】本発明のガラスクロス表面処理剤の必須成分は、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤である。

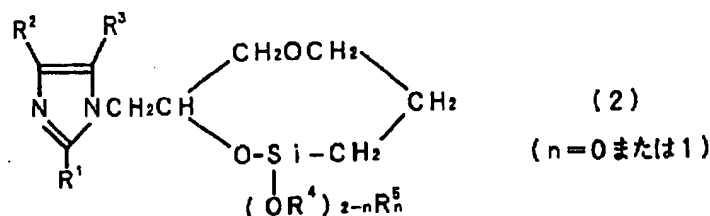
【0013】末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤自体は公知であり、例えば特開平6-177535号公報および特開平6-256358号公報に開示されている。代表的な化合物の構造式を以下に示す。

【0014】

【化7】



【化8】



group which possesses reactivity of glass, dispersing to uniform on glass cloth substrate, it forms glass cloth substrate and the strong chemical bond, (ii) It possesses imidazole group in end, this imidazole group forms copper ion and the complex and trapping does copper ion, and (iii) When description above (i) and (ii) from, it uses silane coupling agent which possesses end imidazole group, as surface treatment agent of glass cloth substrate for copper foil drape printed circuit board CAF prevention property (CAF resistance) which is superior extending to long period, you discover fact that the printed circuit board which is maintained is acquired.

[0010] This invention it is something which is completed on basis of these knowledge, glass cloth surface treatment agent, and glass cloth substrate which designate that silane coupling agent which possesses imidazole group in end is included as feature, treating with silane coupling agent which possesses imidazole group in end, it designates surface treated glass cloth which designates that it becomes as feature as the gist.

[0011] Below this invention detailed explanation is done.

[0012] Essential ingredient of glass cloth surface treatment agent of this invention is silane coupling agent which possesses the imidazole group in end.

[0013] Silane coupling agent itself which possesses imidazole group in end is public knowledge, it is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-177535 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-256358 disclosure. structural formula of representative compound is shown below.

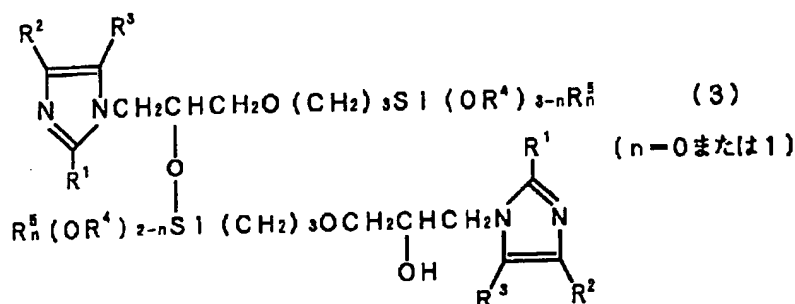
[0014]

[Chemical Formula 7]

[Chemical Formula 8]

【化9】

[Chemical Formula 9]



(ただし、一般式(1)、(2)又は(3)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、R<sup>4</sup>はアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R<sup>5</sup>はアルキル基であり、nは0または1の整数である)

末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤は、イミダゾール化合物とグリシドキシプロピルアルコキシシランとを反応させることにより得られる。原料のイミダゾール化合物として好ましいものは、イミダゾール、2-アルキルイミダゾール(2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなど)、2,4-ジアルキルイミダゾール(2-エチル-4-メチルイミダゾールなど)、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ビニルイミダゾールなどが挙げられる。グリシドキシプロピルアルコキシシランとして好ましいものは、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0015】本発明のガラスクロス表面処理剤は、上記した末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を必須成分として含むが、本発明の目的を損なわない範囲で各種の任意添加剤を含むことができる。このような任意添加剤としては、pH調整剤、界面活性剤、顔料、染料などが挙げられる。

【0016】本発明の表面処理剤で処理されるガラスクロス基材としては、Eガラス繊維、Sガラス繊維、Dガラス繊維、クォーツガラス繊維などから製造されたクロス基材が用いられる。織り組織としては、平織、綾織、朱子織、ななこ織などが適する。

【0017】本発明の表面処理剤でガラスクロス基材を処理する場合、表面処理剤中の末端イミダゾール基含有シランカップリング剤の濃度は0.005~10重量%であるのが好ましく、表面処理後のピックアップは15~40%が好ましい。

【0018】またガラスクロス基材を本発明の表面処理剤で処理する前および/または後に他の表面処理剤で処理してもよい。また本発明の表面処理剤に他の表面処理剤を同時に併

(However, General Formula (1) (2) or (3), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> is hydrogen, alkyl group, vinyl group and the phenyl group or benzyl group, R<sup>4</sup> is alkyl group or alkoxyalkyl group, R<sup>5</sup> is alkyl group, n is the integer of 0 or 1.)

Silane coupling agent which possesses imidazole group in end imidazole compound and the glycidoxy propyl alkoxy silane is acquired by reacting. As for desirable ones, imidazole and 2-alkyl imidazole (Such as 2-methyl imidazole, 2-ethyl imidazole, 2-undecyl imidazole and 2-heptadecyl imidazole), 2,4-di alkyl imidazole (Such as 2-ethyl-4-methyl imidazole), you can list 2-phenyl imidazole, 1-benzyl-2-methyl imidazole and 2-vinyl imidazole etc as imidazole compound of the starting material. As for desirable ones, you can list glycidoxy propyl trimethoxysilane, glycidoxy propyl triethoxysilane, glycidoxy propyl tri(methoxy ethoxy) silane and glycidoxy propyl methyl dimethoxy silane etc as glycidoxy propyl alkoxy silane.

【0015】Glass cloth surface treatment agent of this invention include s terminal imidazole group-containing silane coupling agent which was inscribed as essential ingredient, but it is possible to include various optional additive in range which does not impair object of this invention. As this kind of optional additive, you can list pH adjustment agent, surfactant, the pigment and dye etc.

【0016】It can use cloth substrate which is produced from E glass fiber, S glass fiber, the D glass fiber and quartz glass fiber etc as glass cloth substrate which is treated with surface treatment agent of this invention. As weave, plain weave, twill, satin weave and mat weave etc are suited.

【0017】When glass cloth substrate is treated with surface treatment agent of this invention, as for the concentration of terminal imidazole group-containing silane coupling agent in surface treatment agent it is desirable to be a 0.005 to 10 wt%, the pick up after surface treatment 15 to 40 % is desirable.

【0018】In addition it is possible to before and/or after which treats glass cloth substrate with the surface treatment agent of this invention to treat with other surface treatment agent. In addition it is possible

用してもよい。このような他の表面処理剤としては、カチオニックシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン、ウレイドシラン、アクリルシランなどのシラン系表面処理剤やチタネート系、クロム系表面処理剤などが挙げられる。

【0019】本発明の表面処理ガラスクロスは、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤中のアルコキシシラン部分がガラスクロスの表面シラノール基と強固に化学結合しており、また末端イミダゾール基含有シランカップリング剤中の末端イミダゾール基が銅イオン捕捉能を有する。従ってガラスクロスに沿って移行する銅イオンを末端イミダゾール基含有シランカップリング剤が捕捉するため銅マイグレーション(CAF)を防止することができるものと考えられる。

【0020】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明する。

【0021】実施例1

(1) 末端イミダゾール基含有シランカップリング剤の合成

2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成(株)製キュアゾール) 5.5g(0.05mol)を110°Cで融解しアルゴン雰囲気中で攪拌しながら3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製) 11.8g(0.05mol)を30分かけて滴下した。滴下終了後さらに110°Cの温度で1時間反応させて、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を得た。

【0022】(2) ガラスクロスの表面処理

ガラスクロス基材として熱処理脱脂した日東紡績(株)製ガラス繊維織物WEA-18W(単重212g/m<sup>2</sup>)を用いた。

【0023】このガラスクロス基材を、上記(1)で得た末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を0.1重量%、カチオニックシラン(東レダウコーニング(株)製SZ-6032)を0.5重量%を含有し、酢酸でpH4に調整した表面処理液に浸漬し、30%ピックアップとして乾燥し、表面処理されたガラスクロスを得た。

【0024】(3) プリント配線板の作製

プリプレグ作製のための樹脂ワニスとして下記の組成のものを用いた。

【0025】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピコート1001

to surface treatment agent of this invention to jointly use the other surface treatment agent simultaneously. As this kind of other surface treatment agent, you can list cationic silane, epoxy silane, the aminosilane, mercapto silane, ureido silane, acrylic silane or other silane surface treatment agent and titanate and chromium surface treatment agent etc.

[0019] As for surface treated glass cloth of this invention, alkoxysilane portion in terminal imidazole group-containing silane coupling agent chemical bond has made surface silanol group of glass cloth and firm, in addition end imidazole group in the terminal imidazole group-containing silane coupling agent has copper ion binding capacity. Therefore alongside glass cloth, in order terminal imidazole group-containing silane coupling agent trapping to do the copper ion which moves, it is thought thing which can prevent the copper migration (CAF).

[0020]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained with below Working Example.

[0021] Working Example 1

(1) Synthesis of terminal imidazole group-containing silane coupling agent

While melting 2-ethyl-4-methyl imidazole (Shikoku Corporation make Curezol) 5.5g(0.05 mol) with 110 °C, agitating with the argon atmosphere 30 min applying 3-glycidoxy propyl trimethoxysilane (Nippon Unicar Co. Ltd. (DN 69-059-3355) make) 11.8g(0.05 mol), it dripped. After end of dropping addition furthermore 1 hour reacting with temperature of the 110 °C, it acquired terminal imidazole group-containing silane coupling agent.

[0022] (2) Surface treatment of glass cloth

Nitto Boseki Co. Ltd. (DN 69-053-9622) make glass fiber weave WEA-18W (Single heavy 212 g/m<sup>2</sup>) which heat treatment degreasing is done was used as glass cloth substrate.

[0023] Terminal imidazole group-containing silane coupling agent which acquires this glass cloth substrate, with above-mentioned (1) the 0.1 weight% and cationic silane (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DN 69-066-9486) make SZ-6032) it contains 0.5 wt%, it soaks in surface treatment liquid which was adjusted pH 4 with acetic acid, it dries as 30 % pick up. surface treated glass cloth was acquired.

[0024] (3) Production of printed circuit board

Those of below-mentioned composition were used as resin varnish for the prepreg preparation.

[0025]

Bisphenol A type epoxy resin Epikote 1001 80 parts



80部

(油化シェル(株)製)

フェノールノボラック型エポキシ樹脂 エピコートA-154 20部

(油化シェル(株)製)

ジシアンジアミド  
4.0部ベンジルジメチルアミン  
0.2部メチルエチルケトン  
20部メチルセロソルブ  
45部

前記(2)で得られた表面処理ガラスクロスはこの樹脂ワニス中に含浸させ、160°C×6分という条件でプレキュアしてBステージ状態となったプリプレグを作製した。

【0026】このプリプレグ8枚を重ねた後、上下に銅箔を重ね、170°C×35kg/cm<sup>2</sup>×60分という条件でプレス成型して両面銅箔張りプリント配線板を作製した。

【0027】得られたプリント配線板の耐CAF性を次のように評価した。すなわち、ドリル径0.6mm、間隔0.2mmのスルーホールを明け、85°C、85%RHで連続的に100V直流電力を印加しショートするまでの時間を調べた。なお、評価に用いたプリント配線板のサンプル数は20個であった。

【0028】結果は図1に示す。図1より、本実施例のプリント配線板のショート発生率は後記比較例1および2のものに比べて著しく少なく、1400時間で0%、1450時間でも5%であった。

## 【0029】比較例1

表面処理剤として、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を用いずに、カチオニックシラン(東レダウコーニング(株)製SZ-6032)の0.5重量%水溶液を用いた以外は実施例1と同様にしてプリント配線板を得た。得られたプリント配線板のショート発生率は図1に示したように400時間ですでに5%であり、800時間で15%と高かった。

## 【0030】比較例2

表面処理剤として、本発明の末端イミダゾール基含有シランカップリング剤の代りに、末端にトリアジン基を有するシラ

(Yuka Shell (strain) Make)

Phenol novolac type epoxy resin Epikote A-154 20 part

(Yuka Shell (strain) Make)

Dicyanodiamide 4.0 part

Benzyl dimethyl amine 0.2 part

Methylethylketone 20 part

Methyl cellosolve 45 part

Impregnating surface treated glass cloth which is acquired with afore mentioned (2) in this resin varnish, precure doing with condition, 160°C×6 min, it produced the prepreg which had become B stage state.

[0026] After repeating this prepreg 8-layer, you repeated copper foil to top and bottom, the press molding doing with condition, 170°C×35 kg/cm<sup>2</sup>×60 min, you produced both surfaces copper foil drape printed circuit board.

[0027] CAF resistance of printed circuit board which it acquires was appraised following way. Until you open through hole of namely, drill diameter 0.6 mm and interval 0.2 mm, with 85°C and 85%RH imparting do 100V direct current electric power in continuous and short dotime was inspected. Furthermore, sample number of printed circuit board which is used for appraisal was the 20.

[0028] It shows result in Figure 1. From Figure 1, short incidence rate of printed circuit board of this working example was less considerably in comparison with those of postscript Comparative Examples 1 and 2, with the 1400 hour it was a 5% even with 0% and 1450 hours.

## [0029] Comparative Example 1

As surface treatment agent, without using terminal imidazole group-containing silane coupling agent, other than using 0.5 weight % aqueous solution of the cationic silane (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DN 69-066-9486) make SZ-6032), printed circuit board was acquired with as similar to Working Example 1. short incidence rate of printed circuit board which is acquired as shown in the Figure 1, was 5% already with 400 hour, 15% it was high with 800 hour.

## [0030] Comparative Example 2

As surface treatment agent, silane coupling agent which possesses triazine group in end was used in place of terminal imidazole group-

シランカップリング剤を用いた。この末端にトリアジン基を有するシランカップリング剤は、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン10g(0.07mol)をメチルセロソルブ24.3g中に分散させ、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン14.3gを攪拌しながら30分かけて滴下し、滴下終了後さらに80℃の温度で2時間反応させて得たものである。

【0031】得られた末端トリアジン基含有シランカップリング剤を0.1重量%、カチオニックシラン(東レダウコーニング(株)製SZ-6032)を0.5重量%含有し、酢酸でpHを4に調整した表面処理液に実施例1と同一のガラスクロス基材を浸漬し、30%ピックアップとして乾燥して表面処理したガラスクロスを得た。

【0032】このガラスクロスを用いて、以下実施例1と同様にしてプリント配線板を得た。

【0033】得られたプリント配線板のショート発生率は図1に示すように400時間ですでに5%であり、800時間で20%に達した。

#### 【0034】実施例2

実施例1と異なる末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を調製した。すなわち、2-フェニルイミダゾール7.2g(0.05mol)を150℃で融解し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン11.8g(0.05mol)を30分かけて滴下し、滴下終了後さらに150℃の温度で1時間反応させて、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を得た。

【0035】以下、実施例1と同様に表面処理ガラスクロス、次いでプリント配線板を得、実施例1と同様にショート発生率を調べたところ、実施例1と同様の優れた結果を得た。

#### 【0036】実施例3

実施例1, 2と異なる末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を調製した。すなわち、ベンジル-2-メチルイミダゾール8.6g(0.05mol)を95℃でアルゴン雰囲気下で攪拌しながら3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン11.8g(0.05mol)を30分かけて滴下し、滴下終了後さらに95℃の温度で1時間反応させて、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を得た。

【0037】以下、実施例1と同様に表面処理ガラスクロス、次いでプリント配線板を得、実施例1と同様にショート発生率を調べたところ、実施例1と同様の結果を得た。

#### 【0038】

containing silane coupling agent of this invention. It is something where dispersing 2-vinyl-4,6-di amino-S-triazine 10g(0.07 mol) in methyl cellosolve 24.3g, while agitating 3-mercapto propyl trimethoxysilane 14.3g, 30 min applying, it drips silane coupling agent which possesses triazine group in this end, after end of dropping addition furthermore the 2 hours reacts with temperature of 80 °C and acquires.

[0031] Terminal triazine group-containing silane coupling agent which it acquires 0.5 wt% it contained 0.1 weight% and the cationic silane (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DN 69-066-9486) make SZ-6032), it soaked same glass cloth substrate as Working Example 1 in surface treatment liquid which adjusted pH 4 with acetic acid, drying as 30 % pick up, it acquired surface treated glass cloth.

[0032] Printed circuit board was acquired making use of this glass cloth, to similar to the following Working Example 1.

[0033] Short incidence rate of printed circuit board which it acquires as shown in Figure 1, was the 5 % already with 400 hour, it reached to 20 % with the 800 hour.

#### [0034] Working Example 2

Terminal imidazole group-containing silane coupling agent which differs from Working Example 1 was manufactured. While melting namely, 2-phenyl imidazole 7.2g(0.05 mol) with 150 °C, agitating with argon atmosphere the 30 min applying 3-glycidoxy propyl trimethoxysilane 11.8g(0.05 mol), it dripped, after end of dropping addition furthermore the 1 hour reacted with temperature of 150 °C, acquired terminal imidazole group-containing silane coupling agent.

[0035] Below, surface treated glass cloth, printed circuit board was obtained in same way as Working Example 1 next, when short incidence rate was inspected in same way as Working Example 1, it is similar to Working Example 1 and result of being superior was acquired.

#### [0036] Working Example 3

Terminal imidazole group-containing silane coupling agent which differs from Working Example 1, 2 was manufactured. While with 95 °C agitating namely, benzyl-2-methyl imidazole 8.6g(0.05 mol) with argon atmosphere, 30 min applying 3-glycidoxy propyl trimethoxysilane 11.8g(0.05 mol), it dripped, after end of dropping addition furthermore 1 hour reacted with temperature of 95 °C, acquired terminal imidazole group-containing silane coupling agent.

[0037] Below, surface treated glass cloth, printed circuit board was obtained in same way as Working Example 1 next, when short incidence rate was inspected in same way as Working Example 1, the result which is similar to Working Example 1 was acquired.

#### [0038]

【発明の効果】本発明によれば、優れた耐CAF性を長期間に亘って保持できるプリント配線板を得るに好適なガラスクロス表面処理剤および表面処理ガラスクロスが提供された。

[Effects of the Invention] According to this invention, preferred glass cloth surface treatment agent and surface treated glass cloth were offered in order to obtain printed circuit board which extending to long period, can keep CAF resistance which is superior.

【図面の簡単な説明】

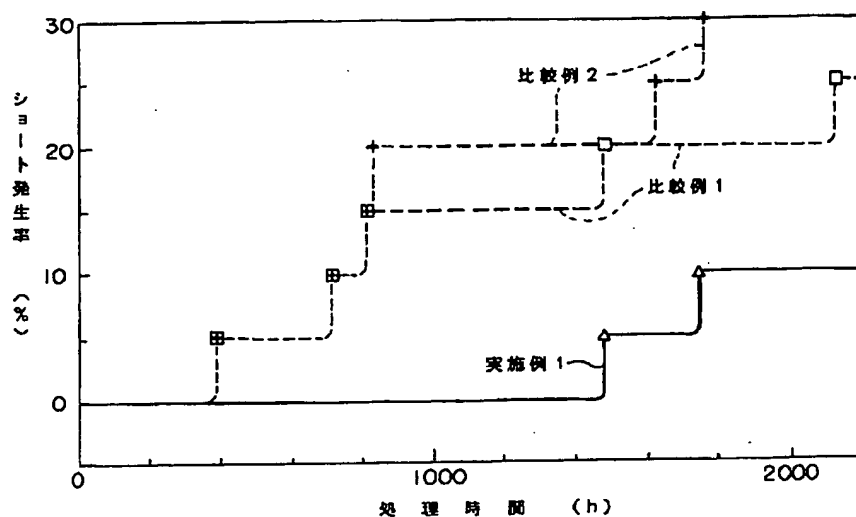
[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図1】実施例1および比較例1, 2のプリント配線板のショート発生率を示すグラフである。

[Figure 1] It is a graph which shows short incidence rate of printed circuit board of Working Example 1 and the Comparative Example 1, 2.

【図1】

[Figure 1]



(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)  
 (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)  
 (11) 【公開番号】 特開平 9 - 2 0 9 2 3 3  
 (43) 【公開日】 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 8 月 1 2 日  
 (54) 【発明の名称】 プリント配線基板用ガラスクロス及びプリント配線基板  
 (51) 【国際特許分類第 6 版】

D03D 1/00  
 G03C 25/02  
 D03D 15/00  
 H05K 1/03 610

【 F I 】

D03D 1/00 A  
 G03C 25/02 Q  
 D03D 15/00 A  
 H05K 1/03 610 T

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 3

【出願形態】 F D

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 8 - 3 3 1 1 1  
 (22) 【出願日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 月 2 9 日  
 (71) 【出願人】  
 【識別番号】 0 0 0 0 0 3 9 7 5  
 【氏名又は名称】 日東紡績株式会社  
 【住所又は居所】 福島県福島市郷野目字東 1 番地  
 (72) 【発明者】  
 【氏名】 斎藤 純一

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)  
 (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)  
 (11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-209233  
 (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) August 12 day  
 (54) [Title of Invention] PRINTED CIRCUIT BOARD GLASS CLOTH AND PRINTED CIRCUIT BOARD  
 (51) [International Patent Classification 6th Edition]

D03D 1/00  
 G03C 25/02  
 D03D 15/00  
 H05K 1/03 610

[FI]

D03D 1/00 A  
 G03C 25/02 Q  
 D03D 15/00 A  
 H05K 1/03 610 T

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 3

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8-33111

(22) [Application Date] 1996 (1996) January 29 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003975

[Name] NITTO BOSEKI CO. LTD. (DN 69-053-9622)

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Gonome letter east 1

(72) [Inventor]

[Name] Saito Junichi

【住所又は居所】 福島県福島市松川町美郷 3-19-8

(72) 【発明者】

【氏名】 井ノ口 博一

(57) 【要約】

【課題】 耐CAF性に優れたプリント配線基板を可能とするガラスクロスを得ること。

【解決手段】 ガラスクロスを構成するガラスヤーンの引張り強さが  $47 \text{ g/tex}$  以上であり、ガラスヤーンの集束剤がフィルム形成成分として、水溶性ウレタン樹脂及び／又は水溶性エポキシ樹脂を含み、更にシランカップリング剤を含み、且つ、集束剤の付着率が  $0.05 \sim 0.4\%$  の範囲にあるプリント配線基板用ガラスクロス、及びこのガラスクロスを補強材とするプリント配線基板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラスクロスを構成するガラスヤーンの引張り強さが  $47 \text{ g/tex}$  以上であり、前記ガラスヤーンの集束剤の必須成分としてフィルム形成成分とシランカップリング剤を含み、該フィルム形成成分が水溶性ウレタン及び／又は水溶性エポキシ樹脂であり、前記ガラスヤーンの集束剤の付着率が  $0.05 \sim 0.4\%$  の範囲にあることを特徴とするプリント配線基板用ガラスクロス。

【請求項 2】 請求項 1 におけるシランカップリング剤がアミン系シランカップリング剤であることを特徴とするプリント配線基板用ガラスクロス。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のガラスクロスを補強材としていることを特徴とするプリント配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線基板の補強材として用いられるガラスクロスに関し、特に、耐CAF性に優れたプリント配線基板を可能とするプリント配線基板用ガラスクロスに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の小形化、高性能化に伴い、その中に使われるプリント配線板也多層化や高性能化が進んでいる。この様なプリント配線板に用いられる基板には、特性や信頼性向上の要求が厳しく求められている。特に高密度化によって、スルーホール間や、内層ラインとスルーホール間が狭

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Matsukawa-machi Misato 3-19-8

(72) [Inventor]

[Name] Inokuchi Hirokazu

(57) [Abstract]

[Problem] Obtain glass cloth which makes printed circuit board which is superior in CAF resistance possible.

[Means of Solution] Tensile strength of glass yarn which forms glass cloth is  $47 \text{ g/tex}$  or greater, bundle binder of glass yarn including water-soluble urethane resin and/or water-soluble epoxy resin as film formation component, furthermore it includes the silane coupling agent, at same time, glass cloth for printed circuit board where deposition ratio of bundle binder is a range of  $0.05$  to  $0.4\%$ , printed circuit board which designates this glass cloth as reinforcement.

[Claim(s)]

[Claim 1] Tensile strength of glass yarn which forms glass cloth is  $47 \text{ g/tex}$  or greater, including the film formation component and silane coupling agent as essential ingredient of bundle binder of the aforementioned glass yarn, said film formation component is water solubility urethane and/or water-soluble epoxy resin, it designates that the deposition ratio of bundle binder of aforementioned glass yarn is a range of  $0.05$  to  $0.4\%$  as feature, glass cloth for printed circuit board.

[Claim 2] Glass cloth for printed circuit board which designates the silane coupling agent in Claim 1 as an amine type silane coupling agent as feature.

[Claim 3] Printed circuit board which designates that glass cloth which is stated in Claim 1 is designated as reinforcement as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] As for this invention, especially, it regards glass cloth for printed circuit board which makes printed circuit board which is superior in CAF resistance possible in regard to the glass cloth which is used as reinforcement of printed circuit board.

[0002]

[Prior Art] Miniaturization of electronic equipment, attendant upon making high performance, printed circuit board which among those is used multilayering and making high performance are advanced. Request of characteristic and reliability improvement is harshly sought from the substrate which is used for this kind of printed

くなっていることで、絶縁抵抗が低下する現象が見られるようになり、信頼性における重要な問題となっている。この原因の一つとして、導体間に発生する銅マイグレーション（電食）の影響が考えられる。電食は、電圧印加の高湿度環境下で、導体である銅が陽極から溶け出して析出し、絶縁材を通過して陰極と導通する現象である。

【0003】電食は表面レジストや接着剤層に発生するデンドライトと、内層ガラス繊維と樹脂の界面において発生するCAF (Conductive Anodic Filaments) に分けられる。ガラスクロス-エポキシ基板に多く発生するCAFは、プリント配線板の信頼性に関わるものであり、今後最も重要な品質特性の一つである。これまでもCAFを改良するために、樹脂、ガラスクロスの表面処理によるガラス繊維と樹脂の界面の接着性、ドリル加工性等の検討が行われてきたが、はっきりとした原因はつかめていない。プリント配線基板に用いられるガラスクロスはクロスが製織された後で、400℃前後の温度で加熱され、製織のために使われている澱粉主体のサイズ剤が除去された後、樹脂との接着を確保するために表面処理が施される、というプロセスで製造されている。従って、電気絶縁性、耐熱性といったガラス繊維と樹脂の界面に関わる基板特性の改良は、加熱脱サイズ後の表面処理の改良により、顕著な効果が得られていた。しかしながら、昨今のCAFに代表される厳しい要求に対しては、この表面処理によっても十分な効果が得られておらず、マトリックスである樹脂の面からもいろいろな検討が成されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】耐電食性、特に耐CAF性に優れたプリント配線基板及びこの基板を可能とするガラスクロスを得ることを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するため鋭意検討の結果、ガラスクロスを構成するガラスヤーンの引張り強さが $47\text{ g/tex}$ 以上であり、前記ガラスヤーンの集束剤の必須成分としてフィルム形成成分とシランカップリング剤を含み、該フィルム形成成分が水溶性ウレタン及び/又は水溶性エポキシ樹脂であり、前記ガラスヤーンの集束剤の付着率が0.05～0.4%の範囲とするプリント配線基板用ガラスクロスにより解決可能であることを見出したものである。また、前記シランカップリング剤がアミン系シランカップリング剤である場合に、より良好な結果を得られることを見出したものである。更に、このガラスクロスを補強材としてもちいることにより耐CAF性に優れたプリント配線基板の得られることを見出したものである。

circuit board. Especially, with high densification, between through hole and, by fact that between of inner layer line and through hole becomes narrow, it reaches the point where you can see phenomenon where insulating resistance decreases it has become important problem in reliability. As one of this cause, you can think influence of copper migration (electroetching) which occurs between conductor. Under high humidity environment of applying voltage, copper which is a conductor starting dissolving from anode, it precipitates electroetching, passes insulator and cathode and it is a phenomenon which continuity is done.

[0003] Electroetching is divided into CAF (conductive anodic filaments) which occurs in interface of the dendrite and inner layer glass fiber and resin which occur in surface resist and the adhesive layer. CAF which occurs mainly in glass cloth-epoxy group sheet is something which relates to reliability of printed circuit board, in future is one of the most important quality characteristic. So far, in order to improve CAF, adhesiveness of interface of the glass fiber and resin due to surface treatment of resin and glass cloth, drill fabricability or other examination was done, but cause which it is clear has not grasped. glass cloth which is used for printed circuit board cloth weaving after being done, is heated with temperature approximately of 400 °C, after the sizing of starch main component which is used because of weaving is removed, it is produced with process that surface treatment is administered in order to guarantee glueing with resin. Therefore, as for improvement of substrate characteristic which relates to interface of glass fiber and resin such as electrically insulating property and heat resistance, remarkable effect was acquired by improvement of surface treatment after heating desizing. But, sufficient effect is not acquired with this surface treatment it is represented in the CAF of these days vis-a-vis harsh request, various examination is formed even from aspect of resin which is a matrix.

#### [0004]

[Problems to be Solved by the Invention] Printed circuit board which is superior in electroetching resistance and especially CAF resistance, and glass cloth which makes this substrate possible is obtained as objective.

#### [0005]

[Means to Solve the Problems] As for this inventor etc, In order to solve aforementioned problem, result of diligent investigation, the tensile strength of glass yarn which forms glass cloth is  $47\text{ g/tex}$  or greater, including the film formation component and silane coupling agent as essential ingredient of bundle binder of aforementioned glass yarn, said film formation component is water solubility urethane and/or water-soluble epoxy resin, is something which looks at that it is dissolution possible with glass cloth for printed circuit board deposition ratio of bundle binder of aforementioned glass yarn makes range of 0.05 to 0.4 % and starts coming out. In addition, it is something which looks at that satisfactory result it is acquired to case where aforementioned silane coupling agent is the amine type silane coupling agent, and starts

[0006]

【発明の実施の態様】本発明のプリント配線基板用ガラスクロスは、ガラスクロスを構成するガラスヤーンの引張り強さが  $47 \text{ g/tex}$  以上であることを要する。一般にプリント配線基板用ガラスクロスに用いられるガラスヤーンはフィラメント径が  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  で、 $\text{tex}$  番手が  $10 \sim 135$  の範囲のもので多用されている。本発明のガラスクロスに用いられるガラスヤーンも引張り強さが  $47 \text{ g/tex}$  以上であれば前記範囲のもので使用することができる。本発明のガラスクロスに用いられるガラスヤーンの集束剤は必須成分としてフィルム形成成分とシランカップリング剤を含み、フィルム形成成分が水溶性ウレタン及び／又は水溶性エポキシ樹脂であり、集束剤の付着率が  $0.05 \sim 0.4\%$  の範囲にあることを要する。集束剤の成分としては、これ以外に脂肪酸エステル系やカチオン系の潤滑剤や界面活性剤等も添加することができる。

【0007】フィルム形成成分として用いられる水溶性ウレタン樹脂としては、ポリオキシアルキレン化合物、例えばポリオキシエチレングリコールやポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール等とジフェニルメタンジイソシアネートやトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネートと反応したもの等があげられる。また、水溶性エポキシ樹脂としては、アミン変性エポキシ樹脂、エチレンオキサイド付加エポキシ樹脂、エチレンオキサイド付加ビスフェノールAがあげられる。アミン変性エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂の分子中にビスフェノール核を  $1 \sim 3$  個有するビスフェノール系エポキシ樹脂が適しており、このエポキシ樹脂にジエタノールアミンを反応させて得られたアミン変性エポキシ樹脂が望ましい。エポキシ樹脂とジエタノールアミンとの反応率は、エポキシ樹脂1分子中に有するエポキシ基の  $50\%$  以上とジエタノールアミンとが反応していることが望ましい。  $50\%$  より低い場合は、エポキシ樹脂に十分な水溶性を与えることができない。また、エチレンオキサイド付加エポキシ樹脂としては、アミン変性の場合と同様に、エポキシ樹脂の分子中にビスフェノール核を  $1 \sim 3$  個有するビスフェノール系エポキシ樹脂が適しており、エチレンオキサイドの付加モル数は、8モル以上、好ましくは  $8 \sim 13$  モルである。エチレンオキサイドの付加モル数が8モルより少ない場合は、エポキシ樹脂に対して十分な水溶性を与えることができず、また、13モルより多い場合は、水溶性が大きすぎて積層物の性能に悪影響を与える。エチレンオキサイド付加ビスフェノールAの場合も同様である。前記したフィルム形成成分は1種類だけで用いることもできるが、2種類以上を混ぜて使用することもできる。集束剤に含まれるフィルム形成成分は、集束剤調合液中の重量%で  $1.0 \sim 5.0\%$  である。

【0008】集束剤の必須成分であるシランカップリング剤としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラ

coming out. Furthermore, it is something which looks at that printed circuit board which is superior in CAF resistance this glass cloth as reinforcement by using is acquired and starts coming out.

[0006]

[Embodiment of execution of invention] Glass cloth for printed circuit board of this invention requires fact that tensile strength of glass yarn which forms glass cloth is  $47 \text{ g/tex}$  or greater. As for glass yarn which is used for glass cloth for printed circuit board generally the filament diameter being  $5$  to  $10 \mu\text{m}$ , tex count is used those of range of the  $10$  to  $135$ . If glass yarn which is used for glass cloth of this invention tensile strength is the  $47 \text{ g/tex}$  or greater, those of aforementioned range can be used. As for bundle binder of glass yarn which is used for glass cloth of this invention including film formation component and silane coupling agent as essential ingredient, film formation component is water solubility urethane and/or water-soluble epoxy resin, fact that deposition ratio of bundle binder is a range of the  $0.05$  to  $0.4\%$  is required. As component of bundle binder, it can add also fatty acid ester system and lubricant and surfactant etc of cationic type other than this.

[0007] polyoxyalkylene compound, for example polyoxyethylene glycol and polyoxyethylene oxypropylene glycol etc and you can list diphenylmethane diisocyanate and the toluene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate and those etc which react with isophorone diisocyanate as the water-soluble urethane resin which is used as film formation component. In addition, it can increase amine modified epoxy resin, ethylene oxide addition epoxy resin and ethylene oxide addition bisphenol A as the water-soluble epoxy resin. As amine modified epoxy resin, bisphenol-based epoxy resin which 1 to 3 it possesses bisphenol nucleus is suitable in molecule of epoxy resin, amine modified epoxy resin which reacting, acquires the diethanolamine in this epoxy resin is desirable. As for reaction ratio of epoxy resin and diethanolamine, it is desirable to have reacted with for  $50\%$  or higher and diethanolamine of epoxy group which it possesses in epoxy resin 1 molecule. When it is lower than  $50\%$ , it is not possible to give satisfactory water solubility to epoxy resin. In addition, in same way as amine modified case, bisphenol-based epoxy resin which 1 to 3 it possesses bisphenol nucleus is suitable in molecule of epoxy resin as the ethylene oxide addition epoxy resin, number of moles added of ethylene oxide, is 8 mole or more and preferably 8 to 13 mole. When number of moles added of ethylene oxide is less than 8 mole, when it is not possible, to give satisfactory water solubility, vis-a-vis epoxy resin in addition, it is more than 13 mole, water solubility being too large, adverse effect is given to the performance of lamination. In case of ethylene oxide addition bisphenol A it is similar. Before as for film formation component which was inscribed can also use with just the 1 kind, but mixing 2 kinds or more, it can also use. film formation component which is included in bundle binder is  $1.0$  to  $5.0\%$  with weight% in bundle binder combined liquid.

[0008]  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane,  $N$ - $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane,  $N$ - $\beta$ -( $N$ -vinyl benzylamino ethyl)- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane acetate,  $\gamma$ -meta acryloxy propyl

ン、 $N-\beta-(N-\text{ビニルベンジルアミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等、またはその混合物があげられる。集束剤に含まれるシランカップリング剤成分は、集束剤調合液中の重量%で、0.05~2.0%である。また、集束剤の潤滑剤成分としては、テトラエチレンペンタミンジステアレートやブチルステアレート等をそれぞれ0.03~0.15%、0.2~1.0%使用することができる。

【0009】本発明のガラスクロスを構成するガラスヤーンの集束剤の付着率は、0.05~0.4%の範囲にあることを要する。しかし、クロスの種類や製織条件などにより集束性を強化する必要がある場合は、上限を1.0%程度まで上げることができる。この場合は、ガラスクロスを製織後水洗等により集束剤の付着率を0.4%以下とする必要がある。水洗の手段としては、水槽に浸漬後マングルで絞液する方法、水槽中に超音波発生器を設け、超音波により水洗を促進する方法、また、パイプロウオッシャー法や高圧水噴射等の装置を用いる方法などによることができる。水洗による集束剤付着率の低下が大きい場合は、水洗乾燥後にシランカップリング剤による処理を行うこともできる。本発明のガラスクロスは前記したガラスヤーンを用い定法により製織されて得られる。ガラスクロスの質量は20~350 g/m<sup>2</sup>で、織り組織は特に限定されないが取扱性等の点で平織りが望ましい。

【0010】本発明のガラスクロスは、通常のプリント配線基板用ガラスクロスの場合に行われている集束剤の加熱脱油が行われていないため、クロスを構成しているガラスヤーンの強度低下が見られず、ガラス繊維が紡糸された時に近い状態が維持されている。このことは、集束剤成分中のシランカップリング剤とガラス繊維表面との関係においても望ましいことであると推定される。即ち、ガラス繊維の紡糸直後の表面活性の状態の時にシランカップリング剤が塗付されるため、ガラス繊維の表面とカップリング剤との間にSi-O-Si結合ができやすく、カップリング剤がガラス繊維の表面に強固に結合されることになる。このことは本発明のガラスクロスを用いてエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂をマトリックスとして、プリント配線基板を製造した場合、ガラス繊維の表面にマトリックス樹脂がカップリング剤を介して密着し、良好な界面状態を得ることができ、基板の機械的特性や電気的特性を向上させることができる。従って、従来技術では困難とされてきた耐CAF性も大幅に改良することが可能になった。シランカップリング剤としてアミン系シランカップリング剤を用い、マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合、特に耐CAF性に優れたプリント配線基板を得ることが判明した。

【0011】本発明のガラスクロスは、集束剤成分として水溶性ウレタン樹脂及び/又は水溶性エポキシ樹脂を含むが、これらの成分は水溶性であるがエポキシ樹脂やポリエステル

trimethoxysilane, vinyl-tri(β-methoxy ethoxy)silane and γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane etc, or you can list blend as silane coupling agent which is a essential component of the bundle binder. silane coupling agent component which is included in bundle binder, with weight % in bundle binder combined liquid, is 0.05 to 2.0 %. In addition, tetraethylene pentamine distearate and butyl stearate etc respective 0.03 to 0.15 %, the 0.2 to 1.0 % can be used as lubricant component of bundle binder.

【0009】 Deposition ratio of bundle binder of glass yarn which forms glass cloth of this invention requires fact that it is range of 0.05 to 0.4 %. But, when it is necessary to strengthen bundling property with types and the weaving condition etc of cloth, it is possible to increase upper limit to the 1.0 %. In this case, it is necessary to designate deposition ratio of bundle binder as the 0.4 % or lower glass cloth with water washing etc after weaving. As means of water washing method which in water tank after soaking does wrung liquid with mangle, method which provides ultrasound generator in water tank, promotes water washing with ultrasound, In addition, it is possible due to vibrowasher method and method etc which uses high pressure water jet or other equipment. When decrease of bundle binder deposition ratio with water washing is large, after water washing drying it is possible also to do treatment with silane coupling agent. glass cloth of this invention is acquired before making use of glass yarn which was inscribed weaving being done by fixed method. As for mass of glass cloth with 20 to 350 g/m<sup>2</sup>, as for weaves especially it is not limited, but plain weave is desirable in handling property or other point.

【0010】 As for glass cloth of this invention, because hot degreasing of bundle binder which is done in case of glass cloth for conventional printed circuit board is not done, you cannot see the strength decrease of glass yarn which forms cloth, when glass fiber spinning being done, close state is maintained. this regarding relationship between silane coupling agent and glass fiber surface in bundle binder component is presumed that it is a desirable thing. Namely, because silane coupling agent coating it is done at time of the state of surface activity immediately after spinning of glass fiber, it is easy to be able to designate Si-O-Si bond as with surface and coupling agent of the glass fiber, it means that coupling agent is connected to firm to surface of glass fiber. this when printed circuit board is produced with epoxy resin or other thermosetting resin as matrix making use of glass cloth of this invention, matrix resin through coupling agent in the surface of glass fiber, to stick, be able to acquire satisfactory interface state, mechanical property and electrical property of substrate it can improve. Therefore, with Prior Art CAF resistance which makes difficult greatly it became possible to improve. As silane coupling agent when epoxy resin is used making use of amine type silane coupling agent, as the matrix resin, printed circuit board which is superior in especially CAF resistance being acquired was ascertained.

【0011】 Glass cloth of this invention includes water-soluble urethane resin and/or water-soluble epoxy resin as bundle binder component, but these component are water solubility, but because



樹脂等とも相溶性を有しているため、ガラス繊維とマトリックス樹脂との界面の密着性の疎外要因となりにくい。しかし、水との親和性も有するため付着量が大きすぎると界面密着性の疎外要因になる。従って、クロス上での集束剤成分の付着率は0.4%以下であることが望ましい。本発明の請求項3のプリント配線基板は、請求項1または2のガラスクロスを用いて製造する。マトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂やポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂を使用し、プリプレグ法や連続法、湿式法等製造方法については特に限定されない。本発明のプリント配線基板には両面板や片面板、また多層用の基板及び多層板も含まれる。本発明のプリント配線基板は、補強材として熱劣化がなく、且つ、紡糸時のシランカップリング剤が塗付された状態のガラス繊維からなるガラスヤーンを構成系とするガラスクロスを用いているため、段落0010で述べているような理由により従来技術では得られなかった優れた耐CAF性をしめす。

[0012]

## 【実施例】

## &lt;実施例1&gt;

## (1) ガラスヤーンの製造

①ガラスヤーン ECG 75 1/0 0.7Z

## ②集束剤

フィルム形成成分…エピコート828にジエタノール

アミン1モル付加したもの

2.0% (固形分)

カップリング剤 …γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

0.3% (固形分)

潤滑剤 …ブチルステアレート

0.5% (固形分)

水

97.2%

集束剤付着率

0.5%

## (2) ガラスクロスの製造

①ガラスクロス 7628タイプ

打込み本数 経 44本/

also even such as epoxy resin or polyester resin it has possessed compatibility, alienation it is difficult to become factor of the adhesion of interface of glass fiber and matrix resin. But, because also affinity of water has, when deposited amount is too large, it becomes alienation factor of interface adhesion. Therefore, as for deposition ratio of bundle binder component on cloth it is desirable to be a 0.4 % or lower. It produces printed circuit board of Claim 3 of this invention, making use of the glass cloth of Claim 1 or 2. As matrix resin, you use epoxy resin or polyester resin and polyimide resin, concerning manufacturing method such as prepreg method and continuous method and wet method especially you are not limited. two-sided board or single-sided board, in addition also substrate and multilayer board for multilayer are included in printed circuit board of this invention. printed circuit board of this invention is not a thermal degradation as reinforcement, at same time, because silane coupling agent at time of spinning glass cloth which designates the glass yarn which consists of glass fiber of state which coating is done as constituent yarn is used, CAF resistance which could not acquire with the Prior Art with kind of reason which has been expressed with paragraph 0010 and is superior is shown.

[0012]

## [Working Example(s)]

## &lt; Working Example 1 &gt;

## (1) Production of glass yarn

.circle-1. glass yarn ECG 75 1/0 0.7Z

.circle-2. bundle binder

Film formation component .... In Epikote 828 diethanol

Amine 1 mole those which are added. 2.0 % (solid component)

Coupling agent ...γ-aminopropyl triethoxysilane

0.3 % (solid component)

Lubricant ... butyl stearate 0.5 % (solid component)

Water 97.2 %

Bundle binder deposition ratio 0.5 %

## (2) Production of glass cloth

.circle-1. glass cloth 7628 type

Insertion number warp 44/25 mm

2.5 mm

緯 3.3 本

Weft 3.3 / 25 mm

/ 2.5 mm

質量 2.15

Mass 215 g/m<sup>2</sup>g / m<sup>2</sup>

付着率 0.5

Deposition ratio 0.5 %

%

## ②水洗処理

## .circle-2. water washing

①で得られたガラスクロスを超音波発生器が設けられた水槽中で30秒間水洗処理後マングルにより絞り110°Cで3分乾燥した。

In water tank where ultrasound generator can provide glass cloth which is acquired with .circle-1. 3 min it dried with drawing and 110 °C with the mangle after 30 second water washing.

## ③表面処理

## .circle-3. surface treatment

②で得られた水洗ガラスクロスに表面処理を行った。シランカップリング剤は、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを1%水溶液により行った。

Surface treatment was done in water washing glass cloth which is acquired with .circle-2.. silane coupling agent did N-β-(N-vinyl benzylamino ethyl)-γ-aminopropyl trimethoxysilane with 1 % aqueous solution.

付着率 0.15 %

Deposition ratio 0.15 %

ガラスクロスの引張り強さ 150 kg / 2.5 mm

Tensile strength of glass cloth 150 kg / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 50.5 g / tex

Tensile strength of glass yarn 50.5 g / tex

## 【0013】(3) プリント配線基板の製造

## [0013] (3) Production of printed circuit board

(2) で得られたガラスクロスにFR-4タイプのエポキシ樹脂ワニスを塗工してプリプレグを作成した。このプリプレグを8枚重ね、更にその上下に18 μmの銅箔を重ねて、温度170°C、圧力80 kg / cm<sup>2</sup>で120分で成形し、1.6 mm厚の積層板を作成した。

Glass cloth which is acquired with (2) painting epoxy resin varnish of the FR-4 type, it drew up prepreg. 8-layer you repeated this prepreg, furthermore repeated copper foil of the 18 μm to top and bottom, with temperature 170 °C and pressure 80 kg / cm<sup>2</sup> formed with the 120 min, drew up laminated board of 1.6 mm thickness.

## (4) 耐CAF性試験

## (4) CAF resistance test

この積層板について、スルーホール40孔を2孔ずつが近接して対になるようにあけた。スルーホール条件は次の条件で行った。

Concerning this laminated board, at a time 2 hole proximity doing the through hole 40 hole, in order to become opposite, you opened. It did through hole condition with following condition.

ドリル径 0.9 mm

Drill diameter 0.9 mm

回転数 60000 rpm

Rotational frequency 60000 rpm

送り速度 1800 mm / min

Feed rate 1800 mm / min

孔壁間隔 300 μm

Hole wall interval 300 μm

スルーホール積層板をスルーホールメッキを行い、更に20対のそれぞれのスルーホール間に電圧を印加できるように回路を形成した。121°Cに設定したプレッシャーコッカー中で30分間処理し、その後、85°C / 85%雰囲気中で対になっているスルーホール間に100Vを印加し、スルーホール間で導通した時間と個数を調べた。その結果を表1に示す。

Through hole laminated board through hole plating was done, furthermore between respective through hole of 20 opposite imparting in order for it to be possible voltage, the circuit was formed. 30-minute it treated in pressure cooker which is set to 121 °C. After that, imparting it did 100V between through hole which in 85 °C / 85 % atmosphere becomes opposite it inspected time when continuity it does and then number between via. Result is shown in Table 1.

【0014】＜実施例2＞実施例1におけるガラスヤーンをECE225 1/0 1Zを用い、ガラスクロスを2116タイプ（打込み本数；経60本／25mm，緯58本／25mm，質量106g/m<sup>2</sup>）としたほかは実施例1と同様に行った。

ガラスヤーンの集束剤付着率 0  
50%  
ガラスクロスの付着率（水洗及び表面処理後） 0  
15%  
ガラスクロスの引張り強さ 82  
kg/25mm  
ガラスヤーンの引張り強さ 60  
7g/tex

【0015】＜実施例3＞実施例1におけるガラスヤーンをECD450 1/0 1Zを用い、ガラスクロスは1080タイプ（打込み本数；経60本／25mm，緯46本／25mm，質量45g/m<sup>2</sup>）としたほかは実施例1と同様に行った。

ガラスヤーンの集束剤付着率 0  
70%  
ガラスクロスの付着率（水洗及び表面処理後） 0  
15%  
ガラスクロスの引張り強さ 54  
kg/25mm  
ガラスヤーンの引張り強さ 80  
3g/tex

【0016】＜実施例4＞実施例1の表面処理におけるカップリング剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は実施例1と同様に行った。

＜実施例5＞実施例2の表面処理におけるカップリング剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は実施例2と同様に行った。

＜実施例6＞実施例3の表面処理におけるカップリング剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は実施例3と同様に行った。

【0017】＜比較例1＞実施例1で用いたガラスクロスについて、従来方法により製造した、即ち、澱粉系の集束剤によるガラスヤーンを用いて製織したガラスクロスを加熱脱油により集束剤を除去した後、シランカップリング剤により表面処理を行ったガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様に行った。クロスの種類は7628タイプを用いた。

表面処理後のクロスの引張り強さ 100kg

[0014] <Working Example 2> It did besides glass yarn in Working Example 1 glass cloth 2116 type (insertion number; warp 60/25 mm, weft 58/25 mm, mass 106 g/m<sup>2</sup>) with isdone making use of EC 225 1/0 1Z, in same way as Working Example 1.

Bundle binder deposition ratio of glass yarn. 0.50 %

Deposition ratio of glass cloth. (after water washing and surface treatment) 0.15 %

Tensile strength of glass cloth. 82 kg/25 mm

Tensile strength of glass yarn. 60.7 g/tex

[0015] <Working Example 3> It did besides glass yarn in Working Example 1 glass cloth 1080 type (insertion number; warp 60/25 mm, weft 46/25 mm, mass 45 g/m<sup>2</sup>) with isdone making use of ECD 450 1/0 1Z, in same way as Working Example 1.

Bundle binder deposition ratio of glass yarn. 0.70 %

Deposition ratio of glass cloth. (after water washing and surface treatment) 0.15 %

Tensile strength of glass cloth. 54 kg/25 mm

Tensile strength of glass yarn. 80.3 g/tex

[0016] <Working Example 4> It did besides coupling agent in surface treatment of Working Example 1 is designated as the γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane in same way as Working Example 1.

<Working Example 5> It did besides coupling agent in surface treatment of Working Example 2 is designated as the γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane in same way as Working Example 2.

<Working Example 6> It did besides coupling agent in surface treatment of Working Example 3 is designated as the γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane in same way as Working Example 3.

[0017] <Comparative Example 1> It produced concerning glass cloth which is used with Working Example 1, with the method until recently, namely, glass cloth which weaving is done it did besides glass cloth which did surface treatment after removing bundle binder with hot degreasing, with silane coupling agent is used, in same way as Working Example 1 making use of glass yarn due to bundle binder of starch-based. types of cloth used 7628 type.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 100 kg/25

g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 33.7

g / tex

表面処理剤の付着率 0.1 %

1 %

<比較例2>比較例1での表面処理において、表面処理剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は比較例1と同様に行った。

表面処理後のクロスの引張り強さ 97 k

g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 32.7

g / tex

表面処理剤の付着率 0.1 %

1 %

【0018】<比較例3>実施例2で用いたガラスクロスについて、従来方法により製造した、即ち、澱粉系の集束剤によるガラスヤーンを用いて製織したガラスクロスを加熱脱油により集束剤を除去した後、シランカップリング剤により表面処理を行ったガラスクロスを用いた他は、実施例2と同様に行った。クロスの種類は2116タイプを用いた。

表面処理後のクロスの引張り強さ 60 k

g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 44.4

g / tex

表面処理剤の付着率 0.1 %

1 %

<比較例4>比較例3での表面処理において、表面処理剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は比較例3と同様に行った。

表面処理後のクロスの引張り強さ 50 k

g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 37.0

g / tex

表面処理剤の付着率 0.1 %

%

【0019】<比較例5>実施例3で用いたガラスクロスについて、従来方法により製造した、即ち、澱粉系の集束剤によるガラスヤーンを用いて製織したガラスクロスを加熱脱油により集束剤を除去した後、シランカップリング剤により表面処理を行ったガラスクロスを用いた他は、実施例3と同様に行った。クロスの種類は1080タイプを用いた。

mm

Tensile strength of glass yarn 33.7 g/tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

<Comparative Example 2> With Comparative Example 1 it did besides surface treatment agent is designated as γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane in the surface treatment, in same way as Comparative Example 1.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 97 kg / 25 mm

Tensile strength of glass yarn 32.7 g/tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

[0018] <Comparative Example 3> It produced concerning glass cloth which is used with Working Example 2, with the method until recently, namely, glass cloth which weaving is done it did besides glass cloth which did surface treatment after removing bundle binder with hot degreasing, with silane coupling agent is used, in same way as Working Example 2 making use of glass yarn due to bundle binder of starch-based. types of cloth used 2116 type.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 60 kg / 25 mm

Tensile strength of glass yarn 44.4 g/tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

<Comparative Example 4> With Comparative Example 3 it did besides surface treatment agent is designated as γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane in the surface treatment, in same way as Comparative Example 3.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 50 kg / 25 mm

Tensile strength of glass yarn 37.0 g/tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

[0019] <Comparative Example 5> It produced concerning glass cloth which is used with Working Example 3, with the method until recently, namely, glass cloth which weaving is done it did besides glass cloth which did surface treatment after removing bundle binder with hot degreasing, with silane coupling agent is used, in same way as Working Example 3 making use of glass yarn due to

bundle binder of starch-based. types of cloth used 1080 type.

表面処理後のクロスの引張り強さ 31 k  
g / 25 mm

Tensile strength of cloth after surface treatment. 31 kg/25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 44.9  
g / tex

Tensile strength of glass yarn. 44.9 g/tex

表面処理剤の付着率 0.1  
%

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

<比較例6>比較例5での表面処理において、表面処理剤を  
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は比  
較例5と同様に行った。

<Comparative Example 6> With Comparative Example 5 it did besides surface treatment agent is designated as γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane in the surface treatment, in same way as Comparative Example 5.

表面処理後のクロスの引張り強さ 30 k  
g / 25 mm

Tensile strength of cloth after surface treatment. 30 kg/25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 44.1  
g / tex

Tensile strength of glass yarn. 44.1 g/tex

表面処理剤の付着率 0.1  
%

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

【0020】実施例1～6及び比較例1～6についての耐CAF性の試験結果を表1に示す。表1において、→は導通個数が0であることを示す。

[0020] Test result of CAF resistance concerning Working Example 1 to 6 and Comparative Example 1 to 6 is shown in the Table 1. In Table 1, fact that continuity number is 0 is shown.

【0021】

[0021]

【表 1】

[Table 1]

	導通個数 (個)				
	経過時間 (hr)				
	0 ~ 200	200 ~ 400	400 ~ 600	600 ~ 800	800 ~ 1000
実施例 1	異常なし	→	→	→	→
実施例 2	異常なし	→	→	→	1
実施例 3	異常なし	→	→	→	1
実施例 4	異常なし	→	→	1	2
実施例 5	異常なし	→	→	2	2
実施例 6	異常なし	→	→	2	1
比較例 1	異常なし	→	1	3	5
比較例 2	異常なし	2	1	4	7
比較例 3	異常なし	1	3	2	9
比較例 4	1	3	5	6	5
比較例 5	異常なし	2	3	8	7
比較例 6	1	3	6	10	全て導通

【0022】

【発明の効果】本発明のプリント配線基板用ガラスクロスを補強材として用いることにより耐CAF性に優れたプリント配線基板を得ることができる。特にシランカップリング剤としてアミン系シランカップリング剤を用いることにより、更に優れた耐CAF性を有するプリント配線基板を得ることができる。

[0022]

[Effects of the Invention] It was superior in CAF resistance for printed circuit board of this invention as the one using silane coupling agent. Furthermore printed circuit board which is superior can be acquired by using amine coupling agent as silane coupling agent.